Über die

Abbauprodukte des Digitogenins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Max Bazlen

aus Weilheim a. d. Teck.

München 1894.

Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstrasse 3.

Über die

Abbauprodukte des Digitogenins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Max Bazlen

aus Weilheim a. d. Teck.

München 1894.

Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstrasse 3.

Meiner teuren Mutter

in Liebe und Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0145

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professors Dr. **Kiliani** ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Herrn Lehrer für die gütige Überlassung des Arbeitsmaterials, sowie für die mir erteilten wertvollen Ratschläge und das mir in so reichem Masse entgegengebrachte Wohlwollen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Durch die „Untersuchungen über die pharmakologisch wirksamen Bestandteile der Digitalis purpurea“ von Schmiedeberg[1]) wurde gezeigt, dass die früheren Digitalinpräparate des Handels zum grössten Teile aus Digitonin bestanden, d. h. aus einem Glycoside, welches die charakteristische Wirkung der Digitalis auf das Herz nicht besitzt.

Kiliani gelang es sodann, diese Substanz in ganz reinem, krystallisiertem Zustande zu gewinnen, so dass die genaue Ermittlung der Zusammensetzung des Glycosids selbst ($C_{27} H_{46} O_{14} + 5 H_2 O$), sowie des Verlaufes der Spaltung durch verdünnte Säuren

$$C_{27} H_{46} O_{14} + H_2 O = \underset{\text{Digitogenin}}{C_{15} H_{24} O_3} + \underset{\text{d Glucose}}{C_6 H_{12} O_6} + \underset{\text{Galactose}}{C_6 H_{12} O_6}$$

möglich war.[2])

Aus dem Digitogenin gewann Kiliani eine Reihe von Abbauprodukten[3]): Durch Oxydation desselben mit Chromsäure und Eisessig entsteht Digitogensäure $C_{14} H_{22} O_4$; diese kann durch Reduktion mittelst Natriumamalgam in Desoxydigitogensäure $C_{14} H_{22} O_3$, durch Kochen mit 10prozentiger Kalilauge in Digitosäure $C_{13} H_{20} O_3$, beziehungsweise Hydrodigitosäure $C_{13} H_{22} O_3$ und endlich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Oxydigitogensäure $C_{14} H_{20} O_4$ und Digitsäure $C_{10} H_{16} O_4$ übergeführt werden.

Herr Professor Kiliani übertrug mir nun die weitere Erforschung dieses Gebietes, und zwar sollte ich in erster Linie dahin trachten, die Darstellungsmethoden einzelner, für das weitere Vorwärtsdringen besonders wichtiger Derivate des Digitogenins zu

[1]) Archiv f. exp. Path. u. Pharmak. III. 16.
[2]) Ber. XXIII. 1555; XXIV. 339.
[3]) Ber. XXIV. 339. Arch. d. Pharm. 1893. 448.

verbessern; zweitens sollten einige neue Substanzen dargestellt werden, deren Kenntnis für die genauere Charakteristik der ganzen Körperklasse wünschenswert erschien; hauptsächlich aber wurde angestrebt, sichere Anhaltspunkte betreffs der Konstitution des Digitogenins und seiner Derivate zu gewinnen.

An den Darstellungsmethoden, welche Kiliani für das Digitonin [1]) und Digitogenin [2]) angegeben hat, war nichts zu ändern; dieselben haben sich auch bei meiner Arbeit vorzüglich bewährt. Dagegen wäre eine Vermehrung der Ausbeute bei der Gewinnung der Digitogensäure und der Digitsäure in hohem Grade erwünscht gewesen. Denn schon durch die Abspaltung der beiden Zuckermoleküle schrumpft das sehr wertvolle und in grösserer Menge schwer zu beschaffende Ausgangsmaterial auf 30 % (theoretisch 36,8 %) seiner ursprünglichen Grösse zusammen und da man aus dem Digitogenin 60 % Digitogensäure und aus dieser 30 % Digitsäure — an und für sich ja nicht direkt schlechte Ausbeuten — erhält, so folgt, dass zur Zeit durch Verarbeitung von 100 g reinem, krystallisiertem Digitonin nur 5,4 g Digitsäure erhalten werden können. Leider ergaben meine Versuche bezüglich der Steigerung der Ausbeuten negative Resultate; aber es gelang wenigstens, die Darstellung der Digitogensäure bedeutend einfacher und billiger zn gestalten.

Alsdann wurde das Oxim der Digitogensäure, dessen Existenz Kiliani in seiner letzten Abhandlung schon angekündigt hatte, näher charakterisiert, ferner die Digitosäure der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen und endlich der Versuch gemacht, die Ester der erwähnten Säuren darzustellen, was bisher noch nicht geschehen war.

Wesentliche Beiträge zur Aufklärung der Konstitution des Digitogenins und seiner Derivate durfte man namentlich von dem weiteren Abbau der Digitsäure erhoffen; die dahin abzielenden Versuche ergaben mehrere bemerkenswerte Resultate, durch welche jetzt wenigstens der Weg angedeutet zu sein scheint, dessen konsequente Verfolgung die Erreichung des gewünschten Zieles ermöglichen dürfte.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1893. 460.

[2]) Arch. d. Pharm. 230. 261.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Digitogensäure.

Die Gewinnung dieser Säure nach Kiliani's Vorschrift[1]) bedingt die Anwendung von sehr viel Eisessig und infolgedessen beim Ausschütteln des Rohproduktes durch Äther einen überaus grossen Verbrauch an letzterem, so dass das ganze Verfahren, wenn es sich um die Darstellung grösserer Quantitäten von Digitogensäure handelt, zu einem recht lästigen und auch kostspieligen wird.

Der nächstliegende Gedanke, eine Vereinfachung dadurch eintreten zu lassen, dass man nach vollendeter Oxydation die Hauptmenge der Essigsäure durch Abdampfen entfernt und dann die Digitogensäure direkt auskrystallisieren lässt oder eventuell durch Äther ausschüttelt, erwies sich als praktisch undurchführbar, weil bei dem Eindampfen der weitaus grösste Teil der Digitogensäure sich zu chromhaltigen, harzartigen Produkten verschmiert. Wohl aber kann man die Menge des zu verwendenden Eisessigs von vorneherein bedeutend reduzieren (bis auf 26 % der von Kiliani angegebenen Menge), wodurch die ganze Arbeit wesentlich leichter und billiger wird.

Man benützt zweckmässig folgende Vorschrift:

Auf 1 Teil Digitogenin nimmt man 10 Teile Eisessig und schüttelt gut um; vollständige Lösung tritt hiebei nicht ein; zu dieser Mischung gibt man im Laufe von 3 Stunden nach und nach eine Lösung von 0,7 Teilen krystallisierter Chromsäure in 1,4 Teilen Wasser, wobei das Digitogenin allmählich sich auflöst. Zum Schluss lässt man noch einen halben Tag stehen, versetzt

[1]) Ber. XXIV. 342.

dann mit 10 Teilen Wasser und schüttelt 3—4 mal mit Äther aus. Im übrigen verfährt man, wie es Kiliani vorschreibt, nur kann zum Umkrystallisieren des Rohproduktes auch 93 prozentiger Alkohol genommen werden. Die Ausbeute beträgt auch hier circa 60 %.

Oxim der Digitogensäure.

Ein Molekül Digitogensäure wird in 3 Molekülen Natronhydrat (einer Lösung von 30 g im Liter) gelöst, dann etwas mehr als ein Molekül salzsaures Hydroxylamin in möglichst wenig Wasser gelöst zugegeben. Nach 12—24 Stunden gibt man zur Mischung 20 % von deren Gewicht an 93 prozentigem Alkohol und säuert mit Salzsäure an. Es scheidet sich ein flockig-körniger Niederschlag aus; dieser wird mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet, darnach mit 5 Teilen 93 prozentigen Alkohols übergossen und durch schwaches Erwärmen gelöst; nun wird filtriert und zum Filtrat das gleiche Gewicht Wasser gesetzt. Es beginnt rasch eine starke Krystallisation (hübsche, derbe Nadeln oder Prismen). Diese Krystalle werden abgesaugt und mit 50 prozentigem Alkohol gewaschen und dann getrocknet.

Das Produkt ist stickstoffhaltig, leicht löslich in Alkohol, Äther, wird von Wasser schwer benetzt; sein Schmelzpunkt liegt bei 175°; es reagiert sauer und löst sich in Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung.

Leider gaben die 10 Elementaranalysen, welche ausgeführt wurden, weder unter sich, noch mit der Theorie übereinstimmende Resultate, weil die Substanz eine ausserordentlich schwer verbrennliche Kohle hinterlässt, die wahrscheinlich stickstoffhaltig ist und nur im Sauerstoffstrome völlig verbrennen dürfte.

Gefunden wurden nämlich 4,2 % Stickstoff und 63,53 bis 66,13 % Kohlenstoff, beziehungsweise 8,55 bis 9,00 % Wasserstoff, während die Formel $C_{11} H_{23} O_4 N$ verlangt 5,2 % Stickstoff, 62,45 % Kohlenstoff und 8,55 % Wasserstoff.

Der Kohlenstoffgehalt fiel um so höher aus, je länger die Substanz vorher auf 110° erhitzt wurde, wobei sie aber sehr schwer konstantes Gewicht annahm und im Mittel einen Gewichtsverlust von 5,55 % erlitt. Zunächst war zu vermuten, dass durch

Erhitzen auf 110° Zersetzung eintritt; indess blieb das Oxim rein weiss und zeigte auch den ursprünglichen Schmelzpunkt und die gleiche Löslichkeit. Deshalb prüfte ich dann, ob das Oxim einheitlich sei. Aber eine fraktionierte Krystallisation einer grösseren Menge von Oxim führte nur zu völlig identischen Einzel-Krystallisationen.

Ich schritt deshalb zur Darstellung von Salzen des Oxims, um so vielleicht der Schwierigkeit auf den Grund zu kommen und dieses Verfahren führte auch thatsächlich zur Aufklärung obiger Verhältnisse.

Salze des Oxims der Digitogensäure.

Zunächst stellte ich eine Lösung des Kalisalzes her, indem ich das durch Wasser schwer benetzbare Oxim mit etwas Alkohol befeuchtete und verdünnte Kalilauge zufügte unter fleissigem Umrühren und Zerkleinern des Oxims, bis ein kleiner Rest noch ungelöst blieb, von dem ich abfiltrierte. Diese Lösung gab in einer Verdünnung von 1 : 50 mit den meisten Metallsalzen dicke, gelatinöse Niederschläge. Bei einer Verdünnung von 1 : 150 erzeugte Magnesiumnitrat schon keine Trübung mehr, bei längerem Stehen dagegen schied sich ein in langen Nadeln krystallisiertes Magnesiumsalz aus. Der in konzentrierten Lösungen (1 : 50) gebildete Niederschlag verwandelte sich übrigens nach zweitägigem Stehen auch in Krystalle (kleine zu Warzen vereinigte Nädelchen).

0,2188 g bei 120° getrocknetes Magnesiumsalz hinterliess beim Glühen 0,0172 g MgO.

Ber. für $(C_{14}H_{20}O_3N)_2Mg$	Gefunden
Mg 4,63	4,70

Baryumchlorid gab mit der Kalisalzlösung bei einer Verdünnung von 1 : 350 nach mehrstündigem Stehen eine reichliche Krystallisation. Analysenreines Salz erhält man am besten in folgender Weise:

Die neutrale Kalisalzlösung des Oxims der Digitogensäure (1 : 350) wird mit Baryumchloridlösung versetzt, filtriert, mit fünf Teilen 93prozentigen Alkohols (auf 1 Teil Oxim) zur Vermeidung der Hautbildung überschichtet und in einem Kolben ganz ruhig

stehen gelassen. Nach einigen Stunden ist die Flüssigkeit erfüllt mit schönen, langen, haarfeinen, büschelförmigen Krystallnadeln. Nach 5 stündigem Stehen filtriert man ab und wäscht mit Wasser, bis die Chlorreaktion verschwunden ist.

I. 0,2710 g lufttrockenes Baryumsalz verlor beim Erhitzen auf 120° 0,0394 g Wasser.

II. 0,2055 g lufttrockenes Baryumsalz verlor beim Erhitzen auf 120° 0,0295 g Wasser.

III. 0,5562 g lufttrockenes Baryumsalz verlor beim Erhitzen auf 120° 0,0812 g Wasser.

Ber. für $(C_{14} H_{20} O_3 N)_2 Ba + 6 H_2 O$		Gefunden		
		I.	II.	III.
$H_2 O$	14,49	14,53	14,35	14,59 %

I. 0,2316 g bei 120° getrocknetes Baryumsalz hinterliess bei schwachem Glühen im Platintiegel 0,0710 g $Ba CO_3$.

II. 0,1760 g bei 120° getrocknetes Baryumsalz lieferte 0,0544 g $Ba CO_3$.

III. 0,2398 g bei 120° getrocknetes Baryumsalz lieferte 0,0740 g $Ba CO_3$.

Berechnet für $(C_{14} H_{20} O_3 N)_2 Ba$		Gefunden		
		I.	II.	III.
Ba	21,50	21,29	21,47	21,43 %

Die Resultate der obigen Analysen zwingen daher zum Schlusse, dass das Oxim sich nicht normal nach der Gleichung:

$$C_{14} H_{22} O_4 + NH_2 OH = C_{14} H_{23} O_4 N + H_2 O$$

bildet, sondern dass gleichzeitig noch ein Molekül Wasser abgespalten wird, dass also die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen ist:

$$C_{14} H_{22} O_4 + NH_2 OH = C_{14} H_{21} O_3 N + 2 H_2 O$$

Dadurch lässt sich nun auch erklären, warum die Kohlenwasserstoffbestimmungen so verschiedene Werte ergaben. Das lufttrockene Oxim enthält Krystallwasser, das bei 110° nicht ganz weggeht (5,55 % $H_2 O$ statt 6,69 % für $C_{14} H_{21} O_3 N + H_2 O$), so dass man scheinbar konstantes Gewicht bekommt. Erhitzt man auf 120—125°, dann nimmt das Gewicht thatsächlich noch weiter ab, zugleich färbt sich aber das Oxim bei dieser hohen

Temperatur etwas gelb, indem es etwas zusammenbackt. Ausserdem ist das Oxim ausserordentlich schwer verbrennlich und erst eine Verbrennung mit chromsaurem Blei gab ein annähernd richtiges Resultat:

66,13 % Kohlenstoff statt berechnet für $C_{14} H_{21} O_3 N$ 66,93 %.

Die Frage, in welcher Weise bei der Bildung des Oxims das zweite Molekül Wasser austritt, lässt sich erst dann sicher beantworten, wenn dessen Konstitution weiter aufgeklärt ist.

Reduktion der Digitosäure.

Bei der Einwirkung von 10prozentiger Kalilauge auf Digitogensäure entstehen zwei Säuren, die Digitosäure $C_{13} H_{20} O_3$ und die Hydrodigitosäure $C_{13} H_{22} O_3$ [1]). Es war nun interessant zu erfahren, ob man die Digitosäure, welche um 2 Wasserstoff ärmer ist, durch Behandlung mit Natriumamalgam in Hydrodigitosäure überführen kann.

Zum dem Zweck wurden 3 g Digitosäure mittelst 2 g krystallisierter Soda in 240 g 10prozentigen Alkohols gelöst und zu dieser Lösung unter fleissigem Umschütteln und zeitweiser Neutralisation durch Salzsäure innerhalb 3 Tagen 300 g $2^1/_2$ prozentiges Natriumamalgam zugegeben. Nach völliger Zersetzung des letzteren wird filtriert, mit Salzsäure angesäuert, bis die Lösung gerade auf Tropaeolinpapier reagiert und auf dem Wasserbade erhitzt, damit die ausgeschiedenen Flocken sich zusammenballen. Dann zerreibt man den abfiltrierten Harzkuchen in einer Reibschale mit wenig Wasser, filtriert und trocknet auf Thon. Man löst nun die Substanz in der doppelten Gewichtsmenge 93 prozentigen Alkohols unter Erwärmen und lässt stehen. Nach 1 tägigem Stehen filtriert man die Krystalle ab, trocknet sie und krystallisiert sie noch einmal um aus möglichst wenig 93 prozentigem Alkohol.

Der Schmelzpunkt der so gereinigten ersten Krystallisation liegt bei 240—241 °, also wie bei der Hydrodigitsäure.

Die Elementaranalyse führte zur Formel $C_{13} H_{22} O_3$.

0,1216 g bei 105 ° getrocknete Substanz lieferte bei der Verbrennung 0,3080 g CO_2 und 0,1080 g $H_2 O$,

[1]) Archiv f. Pharm. 1893. 457.

Berechnet für $C_{13} H_{22} O_5$	Gefunden
C 69,03	69,07
H 9,73	9,87

Demnach lässt sich thatsächlich die Digitosäure in Hydrodigitosäure überführen und enthält die erstere offenbar eine doppelte Bindung, die durch Addition von 2 H in die gesättigte Verbindung übergeht. Die Ausbeute an reiner Hydrodigitosäure beträgt nur ca. 10 %. Daneben entsteht aber noch ein zweites Produkt, das als leichter löslich sich in den Mutterlaugen findet und schlecht krystallisiert, sich dabei leicht verschmiert und noch Hydrodigitosäure enthält, die durch Umkrystallisieren nicht vollständig daraus gewonnen werden kann. Ich habe es nicht näher untersucht.

Versuche zur Darstellung von Estern.

Da bisher von keiner der hieher gehörigen Säuren Ester bekannt waren, schien es von Interesse zu sein, deren Darstellung zu versuchen. Ich unterwarf deshalb die Digitsäure, Digitosäure und die später zu erwähnende Acetyl-β-Anhydrodigitsäure der für solche Zwecke üblichen Behandlung mit alkoholischer Salzsäure, indem ich je 1 Teil Säure in 5 Teilen absoluten Alkohols löste und trockenes Salzsäuregas einleitete bis zur Sättigung unter Eiskühlung.

Digitsäure gab eine grün-braun fluorescierende Lösung; der Ester krystallisiert nicht.

Digitosäure gab schwache Gelbfärbung. Der mit Wasser gefällte Aethylester krystallisiert aus 93 prozentigem Alkohol in derben Nadeln.

Zur Reinigung des Esters löst man ihn in heissem, 93 prozentigem Alkohol, woraus er beim Erkalten in derben Nadeln oder Prismen krystallisiert; er riecht schwach esterartig, erweicht bei 120°, ist aber erst gegen 160° geschmolzen.

Der Ester darf nicht längere Zeit auf 110° erhitzt werden, um ihn zu trocknen, weil er sonst etwas zusammenbackt.

0,1488 g gaben bei der Verbrennung 0,3880 g CO_2 und 0,1264 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}O_3$	Gefunden
C 71,43	71,11
H 9,52	9,41

Acetyl-β-Anhydrodigitsäure färbte sich bei obiger Behandlung tief dunkelgrün; der Ester, mit Wasser gefällt, stellt ein dunkelgrünes Pulver dar, welches auf keinerlei Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Beiträge zur Aufklärung der Constitution der Digitsäure und der verwandten Substanzen.

Oxydation der Nebenprodukte von der Digitsäure-Darstellung.

Kiliani hat schon gezeigt[1]): „dass Digitsäure indifferent gegen Hydroxylamin, kochende 10prozentige Kalilauge, sowie gegen Natriumamalgam ist, deshalb weder Keton noch Aldehyd sein kann, andererseits aber auch sich sehr beständig gegen Permanganat erweist, so dass die Digitsäure unzweifelhaft eine gesättigte Verbindung ist. Berücksichtigt man gleichzeitig ihren Wasserstoffgehalt, so muss sie infolgedessen unter die hydrierten Verbindungen mit ringförmiger Verkettung der Kohlenstoffatome gerechnet werden. Als Ringsystem kann wohl nur der Benzolkern in Frage kommen und so ergibt sich denn der Schluss, dass die Digitsäure und mit ihr das Digitogenin, sowie dessen sonstige Derivate in naher Beziehung zu den Terpenen stehen."

Kiliani hoffte damals schon einen direkten Beweis in Händen zu haben in der Säure $C_9H_{14}O_4$, insofern diese der Beschreibung nach möglicherweise identisch mit Isopyrocamphensäure sein konnte. Herr Professor Kiliani teilte mir aber mit, dass er selbst die letztere Säure nach den Angaben von Marsh und Gardner darzustellen versucht, aber nicht erhalten habe, sowie dass der Versuch, die Säure $C_9H_{14}O_4$ aus den Digitsäuremutterlaugen wiederholt und namentlich in irgend erheblicher Menge zu gewinnen,

[1]) Arch. f. Pharm. 1893. 450.

ebenfalls von negativem Resultate begleitet war, was übrigens leicht verständlich ist, weil sich zeigte, dass die ganz reine Säure $C_9 H_{14} O_4$ selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur von Permanganat leicht oxydiert wird. Die von Kiliani damals benützte Oxydation in der Hitze konnte demnach nur minimale Ausbeuten liefern. Ich versuchte deshalb folgendes Verfahren, erhielt aber dadurch merkwürdigerweise wieder eine andere Säure.

Die Mutterlaugen, die nach dem Ausfällen der Digitsäure mittelst Salzsäure und Abfiltrieren derselben erhalten wurden, werden nach Neutralisation der Salzsäure mit Kalilauge eingedampft bis zur Ausscheidung von Chlorkalium. Die organische Substanz ballt sich hiebei zu einem Klumpen zusammen, der beim Erkalten fest wird. Dieser wird fein zerrieben, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

12 Teile dieses Produktes werden in 360 g Kalilauge (enthaltend 36 g Ätzkali) gelöst und im Laufe von 2—3 Tagen mit einer Kaliumpermanganatlösung 1 : 30 allmählich versetzt, bis deren Farbe mindestens 2—3 Stunden zum Schlusse unverändert bleibt; auf 12 g Substanz wurden verbraucht 16 g Permanganat. Zum Schlusse entfärbe ich mit wenig Alkohol, filtriere den Braunstein ab, versetze mit 20 % vom Gewicht des Filtrats an 93 prozentigem Alkohol und überschüssiger Salzsäure, filtriere die sich so noch ausscheidende Digitsäure ab, neutralisiere dieses Filtrat neuerdings mit Kalilauge und enge stark ein auf dem Wasserbad. Die konzentrierte Lösung hievon gibt auf Zusatz von Salzsäure einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich zum Unterschied von Digitsäure in viel Wasser löst und sich durch Äther ausschütteln lässt.

Der ätherische Extrakt hinterlässt nach dem Verjagen des Äthers einen honigdicken, gelben Syrup, der aber im Vakuum über Schwefelsäure ausgetrocknet fest wird. Oxalsäure war nicht in nennenswerter Weise vorhanden. Das so erhaltene Produkt krystallisierte nicht und ich stellte deshalb Salze dar.

Das Natron- und Kalisalz krystallisiert nicht. Versetzt man dagegen die konzentrierte Kalisalzlösung mit Calciumchloridlösung, so erhält man nach kurzem Stehen eine schöne Krystallisation. Das Kalksalz wird abfiltriert, gewaschen, die Säure durch Salz-

säure wieder frei gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Durch dreimaliges Überführen in das Kalksalz und Ausäthern der wieder frei gemachten Säure erhielt ich diese in reinem Znstande als ein weisses Pulver, das nicht krystallisiert. In trockenem Zustand wird sie durch Reiben stark elektrisch. Versetzt man eine Lösung der Säure in verdünntem Alkohol mit etwas Wasser, dann erhält man nach 2 Tagen eine scheinbare Krystallisation; in Wahrheit erweist sich die Ausscheidung unter dem Mikroskop als bestehend aus kleinen, regelmässigen Kugeln. Die Säure besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sie beginnt bei 130° blasig zu werden.

Die Analyse gab mit der Formel $C_8 H_{12} O_3$ übereinstimmende Resultate.

0,2638 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Säure gab 0,1946 g H_2O und 0,5936 g CO_2.

Berechnet für $C_8 H_{12} O_3$		Gefunden
C	61,53	61,37
H	7,69	8,18

Kalksalz der Säure $C_8 H_{12} O_3$: Aus konzentrierten Lösungen krystallisiert dasselbe in derben Prismen; eine kalt gesättigte Lösung trübt sich sofort beim Erhitzen unter Ausscheidung des amorphen Kalksalzes, das beim Erkalten wieder in Lösung geht. Es krystallisiert mit 6 Krystallwasser, wovon es die letzten Anteile sehr schwer verliert; in getrocknetem Zustand ist es sehr hygroskopisch.

0,1995 g lufttrockenes Salz verlor bei 120° 0,0471 g H_2O.

Berechnet für $(C_8 H_{11} O_3)_2 Ca + 6 H_2 O$		Gefunden
H_2O	23,58	23,60

0,1518 g bei 120° getrocknet hinterliessen 0,0234 g CaO.

Berechnet für $(C_8 H_{11} O_3)_2 Ca$		Gefunden
Ca	11,43	11,00

Das Baryumsalz krystallisiert ebenso schön, ist aber noch leichter löslich in Wasser als das Calciumsalz.

Meine Hoffnung, mit dieser Säure vielleicht eine bereits bekannte Säure erhalten zu haben, hat sich leider nicht bestätigt; ich fand in der Literatur keine ähnliche Säure.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Digitsäure in Eisessiglösung bei 0°.

Die Hauptschwierigkeit betreffs Aufklärung der Konstitution der Digitsäure liegt offenbar in dem Sauerstoffgehalt derselben. Hydrierte Benzolderivate sind zwar in reichlicher Menge bekannt, aber zumeist nur sauerstoffarme. Deshalb musste, um ein weiteres Vorwärtsdringen zu ermöglichen, vor allem versucht werden, Sauerstoff zu eliminieren. Hiezu sind im allgemeinen 2 Wege möglich: 1) Destillation mit Zinkstaub. 2) Abspaltung von Sauerstoff bez. H_2O durch wasserentziehende Mittel.

Der erste Weg bot wenig Aussicht auf Erfolg. Zwar bemerkt man bei der Destillation der hier in Betracht kommenden Körper immer den Terpengeruch, aber die öligen Destillationsprodukte haben einen sehr hohen und nicht konstanten Siedepunkt, sind offenbar Gemenge und entstehen nur in schlechter Ausbeute.

Mit besserem Erfolg wurde die zweite Methode benützt.

10 Teile Eisessig werden unter Eiskühlung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, am besten in einem gut schliessenden Fläschchen mit eingeriebenem Glasstopfen und 1 Teil bei 105° getrocknete Digitsäure zugefügt. Um die Lösung derselben zu beschleunigen, lässt man noch kurze Zeit den Salzsäurestrom durchgehen. Nach kurzer Zeit ist die Digitsäure gelöst unter schwacher Gelbfärbung. Man lässt noch 5—6 Stunden in Eis stehen und giesst alsdann in ca. 300 Teile kaltes Wasser unter Umrühren. Man erhält so einen schwach gelblich gefärbten, flockigen Niederschlag, der aber nach kurzer Zeit körnig und leicht zerreiblich wird. Man filtriert diesen ab, wäscht mit kaltem Wasser nach und trocknet auf Thon. In der Mutterlauge neutralisiert man die Salzsäure vollständig mit Kalilauge und dampft auf dem Wasserbad bis auf $^1/_3$ der Flüssigkeit ein; dabei scheidet sich die neue Säure in feinen Nadeln ab. Das Eindampfen darf aber hiebei nicht zu weit getrieben werden, sonst wird ein Teil der Substanz wieder verschmiert.

Neutralisiert man annähernd auch die Essigsäure, so kann man durch Ausäthern die neue Säure der Mutterlauge entziehen. Die Säure aus der Mutterlauge ist identisch mit der Hauptmenge.

Die getrocknete Säure ist leicht löslich in allen gewöhnlichen

Lösungsmitteln. Sättigt man die kalt bereitete Lösung derselben in Aceton vorsichtig mit Wasser, bis gerade eine schwache Trübung entsteht, dann erhält man eine reichliche Krystallisation. Aus wässerigen, warmen Acetonlösungen fällt die Säure leicht ölig aus beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser. Lässt man eine ätherische Lösung langsam verdunsten, z. B. in einem Proberöhrchen, dann erhält man direkt Krystalle.

Beim Umkrystallisieren verfährt man am besten auf folgende Weise: man löst 1 Teil Rohsäure in 6—8 Teilen Aceton, filtriert und setzt zum Filtrat die gleiche Menge Wasser. Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Man filtriert nach einigen Stunden die Krystalle ab und wäscht sie einigemal mit 50prozentigem Aceton nach. Im Vakuum getrocknet bildet die neue Säure eine weiche, filzige, sehr leichte Masse. Die Säure ist chlorfrei, reagiert sauer und schmilzt unter Zersetzung gegen 245° (unscharf). Die Ausbeute beträgt aus 1 g Digitsäure 0,6 g, also 60%.

Übergiesst man diese Säure mit wenig englischer Schwefelsäure, so löst sie sich mit prachtvoll roter Farbe, die aber rasch verschwindet und zunächst einer schmutzig-grünen und dann einer hell-grünlich-gelben Farbe Platz macht. Erhitzt man nun diese Lösung, so tritt eine schön tiefrote Farbe ein und bei längerem Erhitzen Schwarzfärbung unter Zersetzung und Entwicklung von schwefliger Säure.

Gibt man in konzentrierte Salpetersäure einige Körnchen der Säure, so tritt an der Berührungsstelle eine hellgrüne Farbe auf, die fast momentan wieder verschwindet und einer gelben Farbe Platz macht. Diese Säure gibt also nicht mehr die violette Farbe der Digitsäure.[1])

Die Elementaranalyse ergab für die Formel $C_{10}H_{14}O_3$ übereinstimmende Resultate.

I. 0,1586 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab 0,3840 g CO_2 und 0,1138 g H_2O.

II. 0,1388 g gaben 0,3366 g CO_2 und 0,0962 g H_2O.

---

[1]) Arch. f. Pharm. 1893. 449.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	65,93	66,01	66,13
H	7,69	7,94	7,70

Demnach liegt eine Säure vor, die 1 Molekül Wasser weniger enthält als Digitsäure; deshalb möchte ich für sie den Namen α-Anhydrodigitsäure vorschlagen (analog Ecgonin und Anhydroecgonin, und α zum Unterschied einer später zu beschreibenden Säure β von gleicher Zusammensetzung).

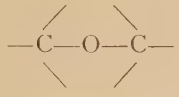
Krystallisierte Salze der α-Anhydrodigitsäure in analysenfähigem Zustande darzustellen misslang. Das Calciumsalz ist aus Wasser gefällt amorph, es löst sich aber in Aceton und Alkohol und krystallisiert daraus in schönen Krystallen. Leider färbt sich das Kalksalz beim Trocknen gelb, auch im Vakuum über Schwefelsäure und verliert im letzteren Falle offenbar nicht alles Wasser, so dass die Analyse andere Resultate ergab als zu erwarten ist. Wahrscheinlich zersetzt auch schon die Kohlensäure der Luft bei längerem Stehen der Kalksalzlösung dasselbe, denn diese reagiert bald sauer.

Offenbar enthält also die Digitsäure ein Hydroxyl, das durch die wasserentziehende Wirkung der Eisessigchlorwasserstoffsäure mit einem Wasserstoff als Wasser abgespalten wird, so dass eine doppelte Bindung entsteht. Dies wird bestätigt durch die Beobachtung, dass die α-Anhydrodigitsäure im Gegensatz zur Digitsäure sehr leicht von Permanganat angegriffen wird. Oxydiert man dabei in der Kälte, so wird merkwürdigerweise Digitsäure teilweise regeneriert; oxydiert man in der Siedehitze, so erhält man leider nur unkrystallisierbare Produkte.

Die α-Anhydrodigitsäure addiert Brom und gibt mit Jodwasserstoff in Eisessig ein krystallisiertes Jodprodukt. Erhitzt man das jodhaltige Produkt mit Anilin, um Jodwasserstoff abzuspalten, so erhält man eine stickstoffhaltige Säure, die mit Essigsäure einen schönen, violett-roten Farbstoff gibt. Durch Kalilauge wird dieser wieder farblos, auf Zusatz von Essigsäure erscheint die Farbe wieder.

Diese interessante Beobachtung, welche wegen Mangels an Material leider nicht weiter verfolgt werden konnte, berechtigt zu der Vermutung (mit welcher übrigens auch alle anderen That-

sachen harmonieren), dass die α-Anhydrodigitsäure das ausserhalb dem Carboxyl befindliche Sauerstoffatom in Form eines sogen. „Brückensauerstoffs"



enthält und dass dieser Sauerstoff durch Stickstoff ersetzbar sein dürfte, ähnlich wie beim Isocumarin.[1])

War diese Vermutung richtig, so musste jener Brückensauerstoff wohl schon in der Digitosäure $C_{13}H_{20}O_3$ enthalten sein und demnach konnte man erwarten, dass diese durch Eisessigchlorwasserstoff nicht angegriffen wird.

Ich löste daher wie bei der Digitsäure 1 g Digitosäure in 10 g bei 0^0 gesättigter Eisessigchlorwasserstoffsäure und liess in Eis einige Stunden stehen. Dann goss ich in Wasser, filtrierte und krystallisierte das Produkt um. Es war unveränderte Digitosäure, wie Schmelzpunkt und Magnesiumsalz zeigten.

0,3104 g lufttrockenes Salz verlor bei 105^0 0,0606 g H_2O.

Berechnet für $(C_{13}H_{19}O_3)_2Mg + 8H_2O$		Gefunden
H_2O	19,05	19,52

0,2498 g bei 105^0 getr. hinterliessen beim Glühen 0,0200 g MgO.

Berechnet für $(C_{13}H_{19}O_3)_2Mg + 3H_2O$		Gefunden
Mg	4,58	4,80

Demnach war wenigstens die Entfernung von einem Sauerstoff aus der Digitsäure gelungen. Ich versuchte dann aus der α-Anhydrodigitsäure auch den vermutlichen Brückensauerstoff zu eliminieren.

Wallach that dies beim Cineol durch Einleiten von Salzsäuregas in das siedende Öl. Das konnte man nun freilich bei der hochschmelzenden α-Anhydrodigitsäure nicht anwenden; ich versuchte es daher durch Einleiten von Salzsäuregas in die kochende Eisessiglösung. Allein der Versuch zeigte, dass ein

[1]) Ber. XXVII. 198.

Teil der Säure unverändert blieb, der andere aber verschmiert wurde. Dagegen gelang es, wieder um einen Schritt vorwärts zu kommen, wenn auch nicht ganz in dem gewünschten Sinne, durch Essigsäureanhydrid.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf α-Anhydrodigitsäure in Essigsäureanhydrid und Eisessig bei 0°.

1 g α-Anhydrodigitsäure wird mit 4 g Eisessig und 4 g Essigsäureanhydrid in einem Stöpselfläschchen übergossen und trockenes Salzsäuregas unter Eiskühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Allmählich tritt Lösung ein unter Rotbraunfärbung. Nach 6 stündigem Stehen giesst man unter Umrühren in Wasser, filtriert den gelblichen Niederschlag und trocknet ihn auf Thon. Auch dieses neue Produkt ist eine Säure. Sie ist ausserordentlich leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Wasser und Äther. Löst man die Säure in warmem, verdünntem Alkohol auf, so fällt sie beim Erkalten ölig aus.

Krystalle können verhältnismässig leicht erzielt werden, wenn man in der Kälte eine vollständig gesättigte Lösung in Eisessig bereitet; nach 1—2 Tagen ist dieselbe erstarrt zu einem schwach violett-rot gefärbten Krystallbrei. Stellt man sich nun eine gesättigte Lösung in 50prozentigem Alkohol her und bringt Krystalle, die aus Eisessig erhalten wurden, hinein, so beginnt auch hier eine Krystallisation. Man verrührt nach 1 tägigem Stehen mit dem halben Volum 40prozentigen Alhohols, lässt wieder einen Tag stehen und gibt alsdann das gleiche Volum 30prozentigen Alkohols zu und filtriert dann die Krystalle ab. Die so gereinigten Krystalle werden nun noch einmal in 50prozentigem Alkohol im Überschuss gelöst und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird jetzt im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet, wobei ein Teil direkt krystallisiert ausfällt. Die eingetrocknete Säure wird nun zur Analyse noch einmal in 50prozentigem Alkohol zu einer ganz gesättigten Lösung aufgelöst, einige Krystalle eingeimpft und stehen gelassen. Die Krystallisation geht langsam vor sich und ist erst nach 2—3 Tagen beendet. Man filtriert nun und wäscht mit 50prozentigem Alkohol einigemale aus. Man erhält so ziemlich derbe, flache Nadeln. Bei sehr langsamer Abscheidung erhielt

ich einmal einen halben Centimeter grosse prismatische Krystalle. Die so gereinigte Säure ist analysenrein; sie bildet ein weisses, lockeres, fein körniges Krystallpulver, sie erweicht bei 140°, ist aber erst gegen 170° geschmolzen unter Gelbfärbung. Sie gibt mit Schwefelsäure und Salpetersäure dieselbe Reaktion wie α-Anhydrodigitsäure.

Die Elementaranalyse gab mit der Formel $C_{12} H_{16} O_4$ übereinstimmende Resultate.

0,1816 g lufttrockene Substanz verlor bei 105° getrocknet 0,0135 g $H_2 O$.

Berechnet für $C_{12} H_{16} O_4 + H_2 O$		Gefunden
$H_2 O$	7,43	7,43

0,1478 g bei 105° getr. Substanz lieferte bei der Verbrennung 0,3480 g CO_2 und 0,0988 g $H_2 O$.

Berechnet für $C_{12} H_{16} O_4$		Gefunden
C	64,28	64,20
H	7,14	7,37

Demnach war offenbar Acetyl eingetreten[1]; zum Nachweis desselben wird 1 g der Säure gelöst in der 3 fachen Menge der berechneten Zehntelnormalnatronlauge und 15 g Alkohol zugesetzt, um das starke Schäumen beim Kochen zu verhindern. Man erhitzt eine halbe Stunde am Rückflusskühler zum Kochen, darnach lässt man erkalten, säuert mit Schwefelsäure an, wobei sich die entstandene Oxysäure ausscheidet. Man filtriert diese ab, neutralisiert das Filtrat, engt es stark ein, säuert nun wieder mit Schwefelsäure an, filtriert die sich noch ausscheidende Oxysäure

---

[1]) Anmerkung. Durch Einwirkung von Eisessigchlorwasserstoffsäure auf Digitogenin bei 0° entsteht ein krystallisiertes Produkt, das unzweifelhaft auch als ein Acetylderivat des Digitogenins erkannt wurde, aber nicht identisch ist mit dem von Kiliani dargestellten[2]), wie Schmelzpunkt, Analysen und Löslichkeitsverhältnisse zeigten. Durch Chromsäure und Eisessig lässt es sich nicht oxydieren und spaltet beim Kochen mit verdünnter Kalilauge Essigsäure ab. Die Analysen führten indes zu keinem bestimmten Ergebnis, weil ein Gemenge von verschiedenen Körpern vorliegt, welche durch Umkrystallisieren vollständig von einander zu trennen, bis jetzt nicht gelang.

[2]) Ber. XXIV. 342.

ab und destilliert nun das Filtrat in einer Retorte. Das Destillat riecht deutlich nach Essigsäure und reagiert sauer. Das Destillat wird mit kohlensaurem Silber versetzt, kurze Zeit aufgekocht und filtriert, das Filtrat am Wasserbad auf $^1/_3$ eingedampft, von der geringen Menge noch ausgeschiedenen Silbers befreit im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet. Dabei scheiden sich die charakteristischen Nadeln von essigsaurem Silber aus.

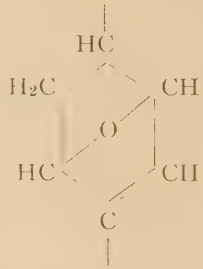
0,1249 g getrocknetes Silbersalz hinterliess beim Glühen 0,0805 g Ag.

Berechnet für $C_2 H_3 O_2 Ag$		Gefunden
Ag	64,66	64,45

Die Entstehung des Acetylproduktes dürfte wohl in folgender Weise zu erklären sein. Es bildet sich wahrscheinlich in der Lösung von Essigsäureanhydrid und Eisessig mit Salzsäure Acetylchlorid nach der Gleichung:

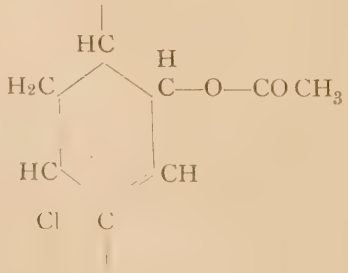
$$(CH_3 CO)_2 O + 2 H Cl = 2 CH_3 CO Cl + H_2 O.$$

Setze ich ferner voraus, dass die Digitsäure einen hydrierten Benzolkern enthält, so hat die α-Anhydrodigitsäure eine doppelte Bindung und den Brückensauerstoff, wie beispielsweise folgendes Schema versinnlicht:

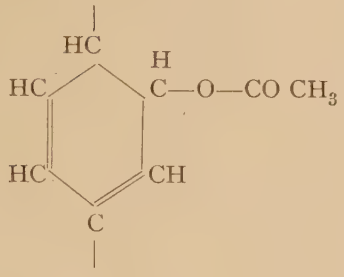


Daher wäre nun der Prozess in 2 Stadien verlaufen:

I. Aufspaltung des Brückensauerstoffs, Anlagerung von Acetyl und Chlor.



II. Abspaltung von Cl H, Eintritt einer zweiten doppelten Bindung.



Wird aus diesem Acetylprodukt das Acetyl durch Kochen mit Kalilauge abgespalten, so entsteht eine Säure, die offenbar dieselbe Zusammensetzung hat wie α-Anhydrodigitsäure mit dem Unterschiede, dass letztere den Sauerstoff als Brückensauerstoff enthält, die erstere aber diesen als Hydroxyl. Deshalb möchte ich für diese Oxysäure den Namen β-Anhydrodigitsäure vorschlagen und für das obige Acetylprodukt Acetyl-β-Anhydrodigitsäure.

Die β-Anhydrodigitsäure, erhalten durch Abspaltung von Acetyl aus Acetyl-β-Anhydrodigitsäure, krystallisiert nur aus Aceton und Alkohol bei vollständiger Verdunstung des Lösungsmittels, ohne eine Mutterlauge zu hinterlassen. Ich reinigte deshalb die Rohsäure durch folgendes Verfahren. Man löst die Säure in möglichst wenig Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur zu einer vollständig gesättigten Lösung; nach kurzem Stehen beginnt eine scheinbare Krystallisation; unter dem Mikroskop ist aber die Ausscheidung nur undeutlich krystallinisch. Vermehrt sich der Niederschlag nicht mehr, dann setzt man wenig 50prozentige Essigsäure zu, dass noch kein weiterer Niederschlag entsteht und filtriert. Man trocknet den Niederschlag auf Thon und löst ihn in Aceton, filtriert die Lösung in einen Kolben mit weitem Hals (Erlenmayer) und lässt diesen offen stehen. Nach einigen Tagen ist die β-Anhydrodigitsäure an den Wänden effloresciert in grossen, seideglänzenden, zu Warzen vereinigten Nadeln. Die Säure färbt sich an der Luft leicht gelb. Die krystallisierte Säure schmilzt unter Zersetzung gegen 261—63°. Sie gibt noch die Reaktion mit Schwefelsäure wie α-Anhydrodigitsäure.

Mit der geringen Menge Material, das mir noch übrig blieb, versuchte ich die letzte Wasserabspaltung mittelst Eisessigchlorwasserstoffsäure, um nun zu einer Säure $C_{10} H_{12} O_2$, also vielleicht einer Cuminsäure zu gelangeu. Leider ergab der Versuch einen harzigen Körper, aus dem ich wegen der geringen Menge nichts Krystallisiertes isolieren konnte.

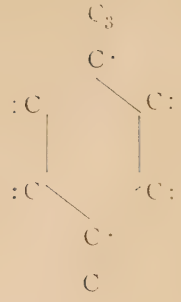
Vielleicht hätte ich ein besseres Resultat mit Jodwasserstoff oder durch Oxydation erhalten. Jedenfalls wird es jetzt nicht mehr schwer sein, mit neuem Material die Konstitution des letzten Produktes und damit der ganzen Klasse dieser Körper aufzuklären.

Theoretische Betrachtungen.

Will man sich nun auf Grund der bisher bekannten Thatsachen ein ungefähres Bild von der Konstitution dieser Körperklasse, insbesondere von der Digitsäure machen, so geben uns die verschiedenen Reaktionen, welche früher und im Laufe dieser Arbeit gemacht wurden, hiezu ein Mittel an die Hand.

Da nämlich die Digitsäure der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}O_4$ entspricht, so enthält sie sicher keine offene Kette, denn diese müsste mindestens eine doppelte Bindung enthalten, was im Widerspruch stünde mit der Beobachtung, dass Digitsäure gegen Permanganat, gegen eine kochende Mischung von Brom in 10 prozentiger Kalilauge beständig ist; sondern diese Thatsachen zwingen zum Schluss, dass der Digitsäure ein geschlossener Ring zu Grunde liegt. Berücksichtigt man ferner noch den Umstand, dass beim Destillieren der Digitsäure und der damit verwandten Säuren besonders über Zinkstaub terpenartige Öle entstehen, so liegt der Gedanke nahe, den ja auch schon Kiliani in seiner letzten Abhandlung über den Gegenstand aussprach,[1]) dass Digitsäure einen hydrierten Benzolkern enthält. Ein Kohlenstoffatom ist ausserdem im Carboxyl, weil die Digitsäure eine einbasische Säure ist; dass die jetzt noch übrigen 3 Kohlenstoffatome Methyle bilden, ist unvereinbar mit der Beständigkeit der Digitsäure gegen Permanganat und Chromsäure, sondern höchst wahrscheinlich bilden sie ein Propyl, wofür ja auch schon die Verwandtschaft mir den Terpenen spricht. Demnach käme man auf folgendes Gerippe, welches von den übrigen Möglichkeiten am meisten Wahrscheinlichkeit für sich hat:

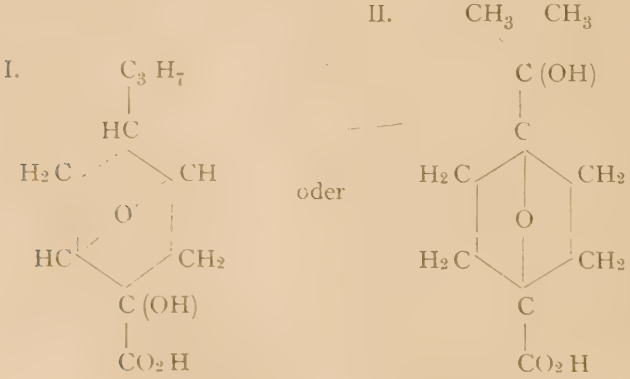
[1]) Arch. f. Pharm. 1893. 450.



Von den 4 Sauerstoffatomen der Digitsäure sind 2 im Carboxyl; ein Sauerstoffatom dürfte höchst wahrscheinlich ein Hydroxyl sein, welches durch Eisessigchlorwasserstoffsäure abgespalten wird und zwar sprechen die Umstände dafür, dass dieses Hydroxyl an einem tertiären Kohlenstoffatom durch Oxydation entstanden ist; denn sässe es an einem primären oder sekundären Kohlenstoffatom (Alkohol bildend), so müsste sich dieses doch oxydieren lassen und man würde Carboxyl erhalten, was aber den Beobachtungen widerspricht.

Das vierte nun noch übrige Sauerstoffatom dürfte dann wohl sicher ein sog. Brückensauerstoff sein.

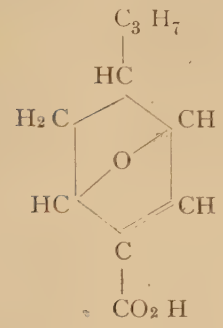
Von den zahlreichen, möglichen Formeln dürften nach allen vorliegenden Beobachtungen in erster Linie die folgenden in's Auge zu fassen sein:



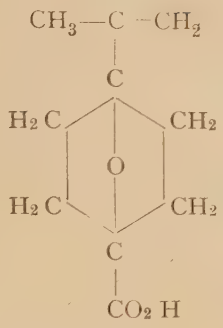
Digitsäure $C_{10}H_{16}O_4$

Natürlich kann das Hydroxyl bei I auch an einem der anderen tertiären Kohlenstoffatome sitzen.

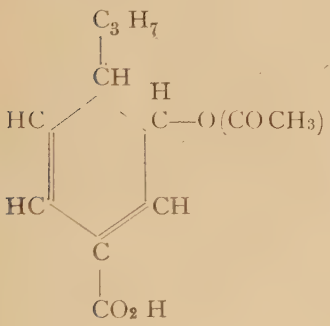
Der α-Anhydrodigitsäure würden entsprechen:



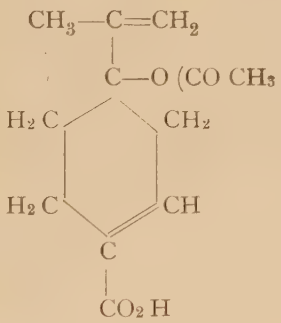
oder



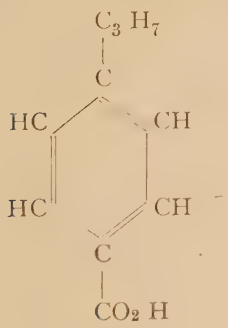
Acetyl-β-Anhydrodigitsäure wäre dann:



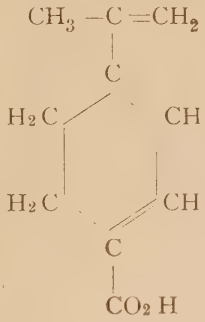
oder



Durch Abspaltung von Acetyl erhält man die entsprechenden Oxysäuren, welche bei weiterer Wasserabspaltung geben würden:



oder



Cuminsäure

Leider war mein Material bereits vollständig aufgebraucht, als mir die Darstellung der β-Anhydrodigitsäure gelungen war, und eine neue Quantität von Roh-Digitonin, von welchem nach den in der Einleitung gegebenen Zahlen eine grössere Menge erforderlich wäre, konnte zur Zeit weder von Boehringer in Waldhof, noch von Merck in Darmstadt erhalten werden, so dass die entgiltige Aufklärung der Konstitution dieser Körper späteren Versuchen vorbehalten bleiben muss.

Curriculum vitae.

Max Bazlen, geboren am 31. Mai 1868 zu Weilheim a. d. Teck, besuchte vom 10. Lebensjahre an das Karlsgymnasium zu Stuttgart, welches er im Herbst 1888 absolvierte. Im folgenden Jahre genügte er seiner Militärpflicht und widmete sich dann 1889 dem Studium der Chemie zunächst an der Kgl. technischen Hochschule zu München, welche er im Sommer 1893 absolvierte. Im Studienjahre 1893/94 war er mit der Ausarbeitung beiliegender Untersuchung beschäftigt und hörte ausserdem verschiedene Vorlesungen an der Universität München.